

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 84101463.2

22 Anmeldetag: 13.02.84

51 Int. Cl.³: **C 08 F 220/04**
C 08 F 8/14, C 11 D 3/37
/(C08F220/04, 222/00)

30 Priorität: 18.02.83 DE 3305637

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.08.84 Patentblatt 84/35

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Denzinger, Walter
Wormser Landstrasse 65
D-6720 Speyer(DE)

72 Erfinder: Hartmann, Heinrich, Dr.
Weinheimer Strasse 46
D-6703 Limburgerhof(DE)

72 Erfinder: Trieselt, Wolfgang, Dr.
Alwin-Mittasch-Platz 1
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Mueller, Richard, Dr.
Sonnenwendstrasse 33
D-6702 Bad Duerkheim(DE)

72 Erfinder: Diessel, Paul
Asterstrasse 16
D-6704 Mutterstadt(DE)

72 Erfinder: Hettche, Albert, Dr.
Kleiststrasse 12
D-6717 Hessheim(DE)

54 Copolymerisate, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Hilfsmittel in Wasch- und Reinigungsmitteln.

57 Wasserlösliche Copolymerisate aus 40 bis 90 Gew.% wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 5 C-Atomen, 60 bis 10 Gew.% wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen und/oder des entsprechenden Dicarbonsäureanhydrids und gegebenenfalls bis zu 15 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der carboxylgruppenhaltigen Monomeren, an einem oder mehreren carboxylgruppenfreien Monomeren, verestert mit 2 bis 60 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der carboxylgruppenhaltigen Monomeren, wenigstens einer Verbindung, die eine endständige Hydroxylgruppe und wenigstens eine Alkylendioxygruppe mit 2 bis 4 C-Atomen enthält, die Herstellung solcher wasserlöslicher Copolymerisate und ihre Verwendung als Hilfsmittel in Wasch-, Reinigungs- und Spülmitteln.

EP 0 116 930 A1

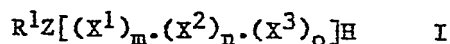
BEST AVAILABLE COPY

Copolymerisate, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Hilfsmittel in Wasch- und Reinigungsmitteln

- 05 Die Erfindung betrifft neue wasserlösliche Copolymerisate aus ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, die gegebenenfalls bis zu 15 Gew.% carboxylgruppenfreie Monomere enthalten und die bis zu 60 Gew.%, bezogen auf die Carbonsäuren, mit einer speziellen Hydroxylverbindung verestert sind, die Herstellung derartiger Copolymerisate und ihre Verwen-
10 dung als Hilfsmittel in Wasch-, Reinigungs- und Geschirrspülmitteln.

- Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, neue Waschmittelhilfsstoffe, die die als Gerüststoffe verwendeten Phosphate oder Nitrilotriessigsäure, Zeolithe und Polycarbonsäuren ganz oder teilweise zu ersetzen vermögen
15 und die gleichzeitig waschaktiven Stoffen bzw. Waschmitteln optimale Eigenschaften im Hinblick auf die primären und sekundären Waschwirkungen verleihen, zur Verfügung zu stellen.

- Es wurde nun gefunden, daß wasserlösliche Copolymerisate, aus 40 bis
20 90 Gew.% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 5 C-Atomen und 60 bis 10 Gew.% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, die mit 2 bis 60, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mono- und Dicarbonsäuren in unveresteter Form, wenigstens einer Verbindung der folgenden
25 Formel I



verestert sind,

- 30 in der
R¹ einen C₁- bis C₁₈-Alkylrest oder einen Alkylphenylrest mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkyl,

- 35 Z ein Sauerstoffatom oder die Gruppe $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{C} \\ | \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{R}^2 \end{array}$

oder $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \quad \quad \text{R}^2 \end{array}$,

- 40 R² ein Wasserstoffatom, eine Gruppe der Formel $\{CX^1\}_m.(X^2)_n.(X^3)_o]H$ oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,
X¹ eine einpolymerisierte Ethylenoxid-, X² eine einpolymerisierte Propylenoxid- und X³ eine einpolymerisierte Butylenoxid-Einheit und m, n und o D/Kl

ganze Zahlen von 0 bis 100 bedeuten, wobei die Summe $m + n + o$ 1 bis 100 beträgt und die Alkylenoxideinheiten in Blöcken beliebiger Reihenfolge oder in statistischer Verteilung einpolymerisiert sind, und ihre wasserlöslichen Salze, diese Aufgabe lösen.

05

Ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren als Monomere sind insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Vinylmilchsäure, wovon Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt und Acrylsäure besonders bevorzugt sind.

10

Ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren als Monomere sind insbesondere Maleinsäure, Fumarsäure, Aconitsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Methylenmalonsäure, wovon Maleinsäure besonders bevorzugt ist.

15 Anstelle der Dicarbonsäuren können, wie dem Fachmann geläufig, deren Anhydride verwendet werden, soweit diese existieren. Soweit im folgenden bei der Angabe von Gewichtsverhältnissen auf das "Gesamtgewicht der Mono- und Dicarbonsäuren" oder auf das "Gesamtgewicht der carboxylgruppenhaltigen Monomeren" Bezug genommen wird, sollen diese Begriffe auch gegebenen-

20 falls vorhandene Dicarbonsäureanhydride umfassen, und zwar berechnet als freie Säuren. Definitionsgemäß können jeweils Gemische mehrerer monomerer Monocarbonsäuren und/oder monomerer Dicarbonsäuren verwendet werden. Beispiele solcher Monomerenmischungen sind Acrylsäure und Methacrylsäure sowie Maleinsäure und Itaconsäure.

25

Bevorzugt wird jedoch jeweils eine Monocarbonsäure und eine Dicarbonsäure verwendet.

Die bevorzugten Copolymerisate enthalten 40 bis 70 Gew.-% Monocarbonsäure-, insbesondere Acrylsäureeinheiten und 30 bis 60 Gew.-% Dicarbonsäure(anhydrid)-, insbesondere Maleinsäure(anhydrid)-einheiten, berechnet als freie Carbonsäuren und bezogen auf das Gesamtgewicht der Mono- und Dicarbonsäuren in unveresterter Form.

35 Die erfindungsgemäßen Copolymerisate sind unvollständig mit Verbindungen der Formel I verestert. Von diesen Verbindungen sind 2 bis 60, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, an Carboxylgruppen der Copolymerisate gebunden. Diese Angaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht der in den Copolymerisaten enthaltenen Mono- und Dicarbonsäuren. Der untere Teil dieses Bereichs kommt vorzugsweise für Verbindungen der Formel I mit wenigen Alkylenoxi-Einheiten, der obere vorzugsweise für solche mit vielen Alkylenoxi-Einheiten in Betracht, ohne daß allerdings eine scharfe Grenze existiert. Unterhalb der unteren Mengengrenze nimmt die Wirksamkeit der

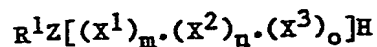
40

- erfindungsgemäßen Produkte allmählich ab, insbesondere hinsichtlich der Vergrauungsinhibierung. In der Nähe und verstärkt jenseits der Obergrenze nimmt andererseits die Primärwaschkraftverstärkung und Inkrustierungsinhibierung ab. Besonders vorteilhaft bezüglich beider Effekte sind
- 05 solche erfindungsgemäßen Copolymerisate, die mit 8 bis 30 Gew.% wenigstens einer Verbindung der Formel I verestert sind.

- Bei den Verbindungen der Formel I kommen in Betracht als Alkylreste R^1 beispielsweise geradkettige und verzweigte C_1 - bis C_{18} -Alkyle, wie
- 10 Methyl, Ethyl, Isopropyl, n- und iso-Butyl, Ethylhexyl, iso-Decyl, iso-Tridecyl, Kokosfettalkyl, technische Gemische wie C_{13}/C_{15} - und C_{12}/C_{14} -Alkyl, C_{16}/C_{18} -Alkyl(Talgfettalkyl) und Stearyl, als Alkylphenylreste beispielsweise Ethylphenyl, Isopropylphenyl, n- und iso-Octylphenyl, Dodecylphenyl und Nonylphenyl.

15

- Die angegebenen Alkylenoxideinheiten können sowohl als einpolymerisierte Blöcke beliebiger Reihenfolge als auch in statistischer Verteilung vorliegen, wobei für die einpolymerisierten Monomereinheiten entsprechend der Definition die Summe der Zahlenwerte m, n und o wenigstens 1 ist. Die
- 20 Verbindung der Formel I muß also wenigstens eine Alkylenoxygruppe enthalten. Die obere Grenze von 100 Alkylenoxygruppen je Polyglykoetherkette in der Verbindung der Formel I ist nicht technisch bedingt (denn es gibt keine Anzeichen dafür, daß Verbindungen mit längeren Ketten unbrauchbar wären), sondern durch die Tatsache, daß die im Handel erhältlichen Stoffe
- 25 der Formel I höchstens etwa 100 Alkylenoxygruppen enthalten. Die zur Veresterung verwendeten Hydroxyverbindungen sind bekannt oder nach bekannten Verfahren erhältlich und werden teilweise als Verbindungen mit Tensidcharakter technisch hergestellt.
- 30 Es kommen beispielsweise folgende Verbindungen mit OH-Gruppen in Frage:



Nr.	R ¹	Z	X ¹ (C ₂ H ₄ O) m	X ² (C ₃ H ₆ O) n	X ³ (C ₄ H ₈ O) o	Alkylen- oxidver- teilung	
05	1	CH ₃	0	2	-	Block	
	2	C ₂ H ₅	"	2	-	"	
	3	"	"	3	-	"	
	4	C ₄ H ₉ , n	"	2	-	"	
	5	C ₄ H ₉ , iso	"	3	-	"	
	6	CH ₃	"		1	-	"
	7	C ₁₃ /C ₁₅ - Alkyl, iso 1)	"	3	-	-	"
15	8	"	"	5	-	-	"
	9	"	"	7	-	-	"
	10	"	"	8	-	-	"
	11	"	"	10	-	-	"
	12	"	"	11	-	-	"
20	13	"	"	12	-	-	"
	14	"	"	30	-	-	"
	15	C ₁₂ /C ₁₄ - Alkyl 2)	"	8	-	-	"
25	16	C ₁₆ /C ₁₈ - Alkyl 3)	"	11	-	-	"
	17	"	"	18	-	-	"
	18	"	"	25	-	-	"
	19	"	"	50	-	-	"
	20	"	"	80	-	-	"
30	21	C ₁₀ -Alkyl, iso 1)	"	3	-	-	"
	22	"	"	5	-	-	"
	23	"	"	6	-	-	"
	24	"	"	7	-	-	"
	25	"	"	11	-	-	"
35	26	Oktylphenol	0	6	-	-	"
	27	Nonylphenol	"	7	-	-	"
	28	"	"	8	-	-	"
	29	"	"	9	-	-	"
	30	"	"	10	-	-	"
40	31	"	"	14	-	-	"
	32	"	"	20	-	-	"

Nr.	R ¹	Z	X ¹ (C ₂ H ₄ O) m	X ² (C ₃ H ₆ O) n	X ³ (C ₄ H ₈ O) o	Alkylen- oxidver- teilung	
05							
33	Oleyl	-CH ₂ -NH-	12	-	-	"	
34	"	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-} \\ \diagdown \\ \text{NH-} \end{array}$	10	-	-	"	
10							
35	"	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-} \\ \diagdown \\ \text{O-} \end{array}$	6	-	-	"	
36	C ₁₃ /C ₁₅ - Alkyl 1)	0	16	4	-	"	
15	37	"	2	4	-	"	
38	"	"	9	-	2	"	
39	"	"	8	7	-	statis- tisch	
40	C ₁₃ /C ₁₅ - Alkyl 1)	0	6	13	-	Block	
20	41	"	6	4	-	"	
42	"	0	12	16	-	"	
43	"	0	5	7	-	"	
44	"	0	4	2	-	"	
25	45	C ₉ /C ₁₁ - Alkyl 1)	0	7	1	-	"
46	CH ₃	0	-	3	1	"	
47	C ₂ H ₅	0	4	2	1	"	
48	Nonylphenol	0	25	6	2	"	

30

- 1) aus Oxosynthese
2) aus Zieglersynthese
3) aus Talgfett

- 35 Die erfindungsgemäßen Copolymerisate können zusätzlich modifiziert werden, indem bei der Herstellung bis zu 15 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der carboxylgruppenhaltigen Monomeren in ihrer unveresterten Form, carboxylgruppenfreie ethylenisch ungesättigte Monomere, die noch zu zumindest in ihrer Salzform wasserlöslichen Polymerisaten führen, einpolymerisiert werden. Solche carboxylgruppenfreien Monomere sind beispielsweise Amide, Alkylester, gegebenenfalls mit Hydroxyl- oder Aminogruppen im Esterrest, Alkohole, Sulfonsäuren und Ether mit ethylenisch ungesättigten Resten oder Olefine, Diolefine und Styrol.
- 40

Im einzelnen werden als carboxylgruppenfreie Monomere beispielsweise genannt: Acrylamid, Methacrylamid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Vinylacetat, Vinylpropionat, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Dialkylaminoethyl(meth)acrylat, Vinylglycol, Allylalkohol, Ethylen, Propylen, iso-Butylen, Methyl-vinylether, Ethyl-vinylether, Isobutyl-Vinylether, Styrol oder Butadien, wobei der Zusatz von 2-Acrylamino-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Vinylacetat, Vinylpropionat, Hydroxypropylacrylat, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat und Methyl-vinylether bevorzugt ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen neuen Copolymeren kann nach 2 Methoden erfolgen:

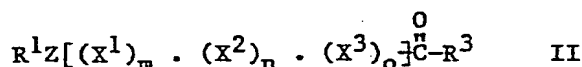
15

1. Durch Veresterung der Copolymeren aus Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren und/oder deren Anhydriden und gegebenenfalls eines carboxylgruppenfreien Monomeren mit einer Verbindung der Formel I in an sich üblicher Weise oder

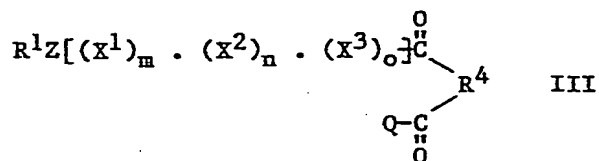
20

2. durch Copolymerisation von Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren und/oder deren Anhydriden und gegebenenfalls carboxylgruppenfreien Monomeren mit Estern der Monocarbonsäuren und/oder Mono- und/oder Diestern der Dicarbonsäuren mit einer Verbindung der Formel I in an sich üblicher Weise. Diese Ester entsprechen den Formeln II und III

25



30



35

wobei R^3 den carboxylgruppenfreien, 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Rest einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure, R^4 den carboxylgruppenfreien, 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Rest einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, Q eine Hydroxylgruppe oder den Rest der Formel $R^1Z[(X^1)_m \cdot (X^2)_n \cdot (X^3)_o]$ bedeuten und R^1 , Z, X^1 , X^2 , X^3 , m, n und o die oben bei Formel I angegebene Bedeutung haben.

40

Nach dem ersten Verfahren geht man von Polymeren aus Monocarbonsäuren und Dicarbonsäure(anhydriden) mit gegebenenfalls einem carboxylgruppenfreien Monomeren aus, wie sie beispielsweise gemäß den deutschen Patentanmeldungen P 31 38 574.5, P 31 40 383.2, P 31 47 489.6, P 32 33 777.9,

- 05 P 32 33 775.2 oder P 32 33 776.0 erhältlich sind und verestert die durch Trocknung erhaltenen Polymerisate in einem inerten Lösungsmittel, wie Toluol oder Xylol, in Gegenwart eines üblichen Veresterungskatalysators mit den Verbindungen der Formel I. Besonders geeignet für die Veresterung sind die Copolymeren aus Monocarbonsäuren und Dicarbonsäureanhydriden, 10 die bereits durch Suspensions- oder Fällungspolymerisation in aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen polymerisiert werden, beispielsweise gemäß den deutschen Patentanmeldungen P 32 33 777.9 und P 32 33 775.2.

- 15 In diesem Fall kann die Veresterung direkt in dem Medium durchgeführt werden, in dem auch die Polymerisation stattgefunden hat. Besonders einfach ist es, wenn die Dicarbonsäureanhydridgruppen enthaltenden Polymeren nur bis zur Monoesterbildung verestert werden. In diesem Fall entfällt das aufwendige Auskreisen von Wasser. Natürlich kann auch die Umsetzung 20 von freien Carbonsäuregruppen mit den Verbindungen der Formel I erfolgen, wobei jedoch das gebildete Wasser aus dem System entfernt werden muß.

Besonders bevorzugt ist das zweite Verfahren. Die Herstellung der dafür benötigten monomeren Ester der Formeln II und/oder III kann nach üblichen

- 25 Methoden durch Veresterung von ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren oder ihrer Anhydride der oben bezeichneten Art mit Verbindungen der Formel I in Gegenwart von Katalysatoren wie p-Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure und dgl. beispielsweise in Toluol unter Auskreisen sich gegebenenfalls bildenden Wassers bei Temperaturen von 110 bis 150°C 30 erfolgen. Um ein Polymerisieren während der Veresterung zu verhindern, empfiehlt es sich, in Gegenwart bekannter Stabilisatoren, wie beispielsweise Hydrochinonmonomethylester, zu arbeiten. Auch hier lassen sich die Monoester der Formel III mit Q = OH durch Reaktion der Verbindung der Formel I und eines Dicarbonsäureanhydrids bei Temperaturen von 100 bis 150°C 35 ohne Lösungsmittel besonders einfach herstellen.

Die Herstellung der Copolymeren nach dem zweiten Verfahren kann durch Suspensionspolymerisation, Fällungspolymerisation und Lösungspolymerisation erfolgen, wobei die Lösungspolymerisation in Wasser bevorzugt ist.

40

Bei der Suspensionspolymerisation erfolgt die Copolymerisation in solchen Lösungsmitteln, in denen die Monomeren höchstens zum Teil löslich und die Copolymeren unlöslich sind und damit ausfällen. Bei der Suspensionspoly-

- merisation ist es unbedingt erforderlich, ein Schutzkolloid zur Verhinderung von Aggregatbildung zuzusetzen. Als Lösungsmittel sind beispielsweise geradkettige und verzweigte aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe geeignet, wobei jedoch auch jedes andere Lösungsmittel, das den angegebenen Erfordernissen entspricht, eingesetzt werden kann. Vorzugsweise seien beispielsweise genannt Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan und Diethylcyclohexan, wobei Cyclohexan, Methylcyclohexan und Isooctan bevorzugt sind. Als Schutzkolloide zur Verhinderung der Aggregatbildung sind polymere Stoffe geeignet, die in den Lösungsmitteln gut löslich sind, keine Reaktion mit dem Monomeren eingehen und möglichst hydrophil sind. Geeignet sind beispielsweise Copolymere des Maleinsäureanhydrids mit Vinylalkylethern mit 10 bis 20 C-Atomen im Alkylrest oder mit Olefinen mit 8 bis 20 C-Atomen sowie deren an den Maleinsäureeinheiten eine oder zwei Estergruppen von C₁₀- bis C₂₀-Alkoholen oder eine oder zwei Amidgruppen von C₁₀- bis C₂₀-Alkylaminen tragende Derivate sowie Polyalkylvinylether, deren Alkylgruppen 1 bis 20 C-Atome enthalten, wie beispielsweise Polymethyl-, Polyethyl- und Polyisobutylvinylether, die auch bevorzugt sind. Die zugesetzten Mengen an Schutzkolloid liegen üblicherweise bei 0,05 bis 4 Gew. % (berechnet auf eingesetzte Monomere), vorzugsweise 0,1 bis 2 %, wobei es oftmals besonders günstig ist, mehrere Schutzkolloide zu kombinieren.

- Bei der Fällungspolymerisation erfolgt die Copolymerisation in solchen Lösungsmitteln, in denen die Monomeren löslich und die Polymeren dann unlöslich sind und ausfallen. Als Lösungsmittel kommen hierfür in Frage alkylsubstituierte Benzolkohlenwasserstoffe oder aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe sowie Mischungen davon; wobei jedoch auch jedes andere Lösungsmittel, das den angegebenen Erfordernissen entspricht, eingesetzt werden kann. Vorzugsweise seien beispielsweise genannt, Toluol, p-Xylol, m-Xylol, o-Xylol sowie deren techn. Gemische, Ethylbenzol, Diethylbenzol, Methylethylbenzol, Methylenchlorid, 1,1- und 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2-Trichlorethylen, 1,1,2-Trichlorethan, Perchlorethylen, 1,2-Dichlorpropan, Butylchlorid, 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan, 1,1,1,2-Tetrachlor-2,2-difluorethan und 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-difluorethan, wobei Toluol, Xylol in Form seiner technischen Gemische, 1,1,1-Trichlorethan und die genannten Fluorchlorkohlenwasserstoffe bevorzugt sind und Toluol von besonderem techn. Interesse ist.

- Auch bei der Durchführung der Fällungspolymerisation ist es oftmals von Vorteil, besonders wenn bei Konzentrationen von 50 % und mehr gearbeitet wird, ein Schutzkolloid zur Verhinderung der Aggregatbildung zuzusetzen. Als Schutzkolloide sind dieselben polymeren Stoffe geeignet, die weiter

oben als für die Suspensionspolymerisation brauchbar beschrieben worden sind. Auch die zu verwendenden Mengen an Schutzkolloid liegen üblicherweise in derselben Größenordnung wie oben angegeben.

- 05 Für die Suspensions- und die Fällungspolymerisation gelten gemeinsam folgende Kriterien:

Die Polymerisationskonzentrationen liegen zwischen 20 und 70 %, bevorzugt 30 und 60 %.

10

Zur Erzielung von Copolymeren mit niedrigen Restgehalten an monomerer Dicarbonsäure oder monomerem Dicarbonsäureanhydrid legt man mindestens 1/3 der Dicarbonsäure oder des Dicarbonsäureanhydrids mit den Lösungsmitteln im Reaktor vor und fährt den Rest Dicarbonsäure oder Dicarbonsäureanhydrid in 2/3 der Zulaufzeit der Monocarbonsäure zu. Meist ist es von Vorteil, Dicarbonsäure(anhydrid) insgesamt im Reaktor vorzulegen. Die Monocarbonsäure muß immer zugefahren werden, wobei Zulaufzeiten von 2 bis 10 Stunden, vorzugsweise 3 bis 7 Stunden, erforderlich sind. Die Esterkomponente der Formel II und/oder III und gegebenenfalls das carboxylgruppenfreie Comonomere können sowohl ganz als auch teilweise vorgelegt oder auch mit der Monocarbonsäure zudosiert werden.

20

Die Polymerisationstemperatur liegt zwischen 50 und 180°C, wobei es von Vorteil ist, bei Temperaturen von 50 bis 100°C die Hauptreaktion durchzuführen, um Copolymere mit mittleren K-Werten zu erzielen und dann zum Auspolymerisieren die Temperaturen auf max. 180°C zu erhöhen, um niedrige Restgehalte an monomerer Dicarbonsäure zu erzielen.

25

Als radikalische Initiatoren sind alle Radikalspender geeignet, die bei den gewählten Temperaturen eine Halbwertszeit von < 3 Stunden besitzen. Wird beispielsweise bei niedriger Temperatur anpolymerisiert und bei höherer Temperatur auspolymerisiert, so muß mit mindestens 2 Initiatoren gearbeitet werden. Beispielsweise sind für die genannten Polymerisationstemperaturen folgende Initiatoren geeignet:

35

Temp.: 50 bis 60°C:

Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Diacetylperoxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Di-2-ethylhexylperoxidicarbonat, tert.-Butylperneodecanat, 2,2'-Azobis-(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril)

40

Temp.: 70 bis 80°C:

tert.-Butylperpivalat, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril)

Temp.: 90 bis 100°C:

Dibenzoylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat,
2,2-Azobis-(isobutyronitril)

05 Temp.: 110 bis 120°C:

Bis-(tert.-butylperoxy)-cyclohexan, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat,
tert.-Butylperacetat

Temp.: 130 bis 140°C:

10 2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan, Dicumylperoxid, Di-tert.-amylperoxid,
Di-tert.-butylperoxid

Temp.: 150°C:

p-Menthylhydroperoxid, Pinanhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butyl-
15 hydroperoxid.

Durch die Mitverwendung von Redox-Coinitiatoren, beispielsweise Benzoin,
Dimethylanilin sowie organisch löslicher Komplexe und Salze von Schwer-
metallen, wie Kupfer, Kobalt, Mangan, Eisen, Nickel und Chrom, können die
20 Halbwertszeiten der genannten Peroxide, besonders der Hydroperoxide, ver-
ringert werden; so daß beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid in Gegen-
wart von 5 ppm Kupfer-II-Acetylacetonat bereits bei 100°C wirksam ist.

Für die Polymerisation geeignete Apparaturen sind übliche Rührkessel,

25 z.B. solche mit Anker-, Blatt-, Impeller- oder Mehrstufenimpulsgegenstrom-
rührer. Besonders geeignet sind Apparaturen, die im Anschluß an die Poly-
merisation die direkte Isolierung des Festproduktes gestatten, wie z.B.
Schaufeltrockner.

30 Die erhaltenen Polymerisations suspensionen können direkt in Verdampfern, wie
Bandtrocknern, Schaufeltrocknern, Sprühtrocknern und Wirbelbettrocknern,
getrocknet werden. Man kann aber auch die Polymerisate durch Filtrieren
oder Zentrifugieren von der Hauptmenge der Lösungsmittel abtrennen und
gegebenenfalls durch Nachwaschen mit frischen Lösungsmitteln Reste von
35 Initiator, Monomeren und Schutzkolloiden entfernen und erst dann trock-
nen.

Meist fallen die Copolymeren, besonders wenn in Gegenwart von Schutzkollo-
iden gearbeitet wird, in Form feiner Pulver an, die oft den pulver- oder
40 granulatförmigen Waschmitteln ohne weiteres zugemischt werden können.
Oftmals ist es jedoch von Vorteil, die Copolymerisationspulver durch Mischen
mit Alkalicarbonaten in Salze überzuführen und dann erst den Waschmitteln
zuzumischen.

Aus den Copolymerisationsuspensionen können auch durch Zugabe von Wasser und anschließendes Abdestillieren des Lösungsmittels mit Wasserdampf wässrige Polymerisationslösungen erhalten werden, die dann je nach Bedarf mit Alkali, Aminen, Alkanolaminen oder Ammoniak neutralisiert werden können.

05

Eine bevorzugte Methode ist die Copolymerisation in wässriger Lösung. Dabei geht man in der Weise vor, daß man zunächst eine wässrige Lösung der Dicarbonsäure, ihres Alkalimetallsalzes oder Anhydrids vorlegt - der pH-Wert kann in weiten Grenzen, vorzugsweise zwischen 2 und 10 schwanken,

- 10 lediglich beim Einsatz von Anhydriden sollte nicht über den Neutralpunkt hinausgegangen werden - und anschließend innerhalb 3 bis 10 Stunden, vorzugsweise 5 bis 8 Stunden die Monocarbonsäure bzw. ihr Alkalimetallsalz und den Initiator, zweckmäßigerweise ebenfalls in wässriger Lösung, zugefügt. Die Esterkomponente der Formel II und/oder III und gegebenenfalls
- 15 ein oder mehrere carboxylgruppenfreie Monomere können sowohl ganz als auch teilweise vorgelegt oder auch, was bevorzugt ist, mit der Monocarbonsäure zudosiert werden.

- Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die freien Carbonsäuren in ihrer Gesamtheit zu 20 bis 80 %, vorzugsweise 30 bis 70 % neutralisiert. Dies kann dadurch erfolgen, daß man die Dicarbonsäuren oder einen Teil davon in Form ihrer Salze, und die Monocarbonsäuren in freier Form einsetzt. Man kann aber auch umgekehrt verfahren und die Dicarbonsäuren in freier Form oder - soweit möglich - als Anhydride und die Monocarbonsäuren in Form ihrer Salze verwenden. In jedem Fall wird man dafür
- 25 Sorge tragen, daß das Verhältnis freier Säuren zu den Salzen einem Gesamtneutralisationsgrad im oben genannten Bereich entspricht.

- Vorzugsweise setzt man Alkalimetallsalze dieser Säuren ein; unter diesen wählt man zweckmäßigerweise die am leichtesten erhältlichen, nämlich die Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere die Natriumsalze. Es sind aber auch Ammoniumsalze und organische Aminsalze, wie die der Tri-C₁- bis C₄-Alkylamine, des Hydroxyethylamins, der Mono-, Di- oder Tri-C₁- bis C₄-alkanolamine oder deren Mischungen geeignet und manchmal von Vorteil.
- 35

- Die Polymerisation wird in Gegenwart radikalbildender Initiatoren durchgeführt. Als wasserlösliche radikalbildende Initiatoren sind für die Polymerisation z.B. Wasserstoffperoxid, Peroxidisulfate, vor allem Na- oder Ammoniumperoxidisulfat, oder Azo-bis-(2-aminopropan)-hydrochlorid geeignet.
- 40 net. Vorzugsweise verwendet man Wasserstoffperoxid, und ganz besonders bevorzugt ist eine Mischung von Wasserstoffperoxid und einem Peroxidisulfat.

Die Initiatoren sind zu 0,5 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Summe der Monomeren - im Ansatz zugegen. Die Polymerisation findet in wässrigem Medium statt. Hierbei sollte die Konzentration zweckmäßigerweise so gewählt werden, daß die wässrige Lösung 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% an Gesamtmonomeren enthält. Die Reaktionstemperatur kann in weiten Grenzen schwanken, zweckmäßigerweise wählt man Temperaturen zwischen 60 und 150°C, vorzugsweise 100 bis 130°C. Als Reaktionsgefäße wählt man, falls oberhalb der Siedetemperatur des Wassers gearbeitet wird, Druckgefäße, wie Autoklaven.

10

Außerdem können die bei radikalischen Polymerisationen in wässrigem Medium üblichen Regler, wie Thioglycolsäure oder C₁-C₄-Aldehyde, oder Kettenverlängerer wie Methylenbisacrylamid oder Divinylglykol zum Einsatz gelangen und zwar - bezogen auf die Summe der Monomeren - zu 0,1 bis 2 bzw. 0,5

15 bis 5 Gew.-%.

Die Polymerisate weisen - gemessen in 2 Ziger wässriger Lösung - K-Werte zwischen 8 und 80, meistens aber zwischen 20 und 60 auf.

20 Oft ist es von Vorteil, nach der Polymerisation die Copolymeren völlig zu neutralisieren. Je nach Verwendung in pulverförmigen oder flüssigen Waschmitteln kommen als Neutralisationsmittel dann vorzugsweise Alkalihydroxide oder Alkanolamine, wie insbesondere Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin, in Frage.

25

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate können aufgrund ihrer Eigenschaften in vorteilhafter Weise als Gerüststoffe (Builder) in Waschmitteln und damit anstelle von Phosphaten verwendet werden.

30 Sie erhöhen in pulverförmigen Waschmitteln die Primärwaschwirkung, verhindern die Vergrauung des gewaschenen weißen Materials und setzen die Inkru-
stierung herab. Von besonderer technischer Bedeutung ist dabei, daß die vergrauungsinhibierende Wirkung nicht nur gegenüber reiner Baumwolle, sondern in beachtlichem Ausmaß auch gegenüber den weit verbreiteten Baum-
35 woll-Polyester-Mischungen eintritt. Sie vereinigen damit Eigenschaften, für die in der Praxis häufig jeweils ein besonderer Hilfsstoff verwendet wird. Überdies sind sie als Stabilisatoren für Perverbindungen und als Weichermachermittel für die zu behandelnden Fasern wirksam.

40 Bei Verwendung in flüssigen, nicht phosphathaltigen Waschmitteln ist die Verträglichkeit deutlich günstiger gegenüber rein ionisch aufgebauten Polyelektrolyten, so daß es weniger zu Phasentrennungen kommt.

Die neuen Copolymeren können auch sehr vorteilhaft als Gerüstsubstanzen (Builder) in Geschirrspülmitteln und Reinigungsmitteln verwendet werden.

05 Gegenstand der Erfindung sind demnach auch pulverförmige und flüssige Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigerformulierungen, die die erfindungsgemäßen Copolymeren in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.% neben den üblichen Bestandteilen enthalten.

10 Bei den im Phosphatgehalt reduzierten Waschmitteln, d.h. bei der gegenwärtigen Gesetzeslage bei Waschmitteln mit einem Phosphatgehalt um 20 %, bezogen auf das Gesamtgewicht, kommen insbesondere Mengen bis zu etwa 5 Gew.% und bei den phosphatfreien zweckmäßig höhere Mengen zwischen etwa 2 und 10 Gew.% in Betracht.

15 Solche Waschmittel enthalten z.B. zusätzlich anionische Tenside, wie Alkylbenzolsulfonsäuresalze, Seifen, Fettalkoholsulfate, Olefinsulfate oder Paraffinsulfonate, nichtionische Tenside, wie Fettalkoholpolyglykol-ether oder Alkylphenolpolyglykolether, oder zwitterionische Tenside, Lösungsvermittler, wie Xylol- oder Cumolsulfonate, Glykole oder Alkohole,
20 Bleichmittel, wie Natriumperborat, Bleichaktivatoren und Stellmittel, wie Natriumsulfat insbesondere bei pulverförmigen Waschmittelzubereitungen, gegebenenfalls weitere Gerüstsubstanzen, Natriumtriphosphat sowie optische Aufheller, Enzyme, Parfümöle und/oder Duftstoffe und Schaumregulatoren, wie dem Fachmann allgemein bekannt.

25 Bevorzugt sind solche erfindungsgemäßen Waschmittel, die frei von komplexbildenden Phosphonsäuren sind. Spülmittel und Reiniger enthalten z.B. neben den oben bezeichneten Tensiden und sonstigen Zusatzstoffen je nach besonderem Verwendungszweck alkalisch reagierende Stoffe und chlorabspaltende Komponenten.
30

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Angegebene Teile sind Gewichtsteile, soweit sie nicht anders bezeichnet werden. Raumteile verhalten sich zu Gewichtsteilen wie Liter zu Kilogramm. Die K-Werte
35 wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, S. 60 (1932) in 2 Ziger Lösung in Wasser bei 25°C bestimmt.

Beispiele zur Herstellung der Polymeren

40 Beispiel 1 bis 3

In einem mit Rührer versehenen Reaktor werden 182 Teile einer 55 Zigen Suspension eines Copolymeren aus 55 Gew.% Acrylsäure und 45 Gew.% Malein-

säureanhydrid (K-Wert: 40) in Xylol mit in der Tabelle angegebenen Mengen eines Alkylpolyglykolethers der aus C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit einem Ethylenoxiblock von 7 Einheiten besteht und 0,5 Teilen p-Toluolsulfonsäure 2,5 Stunden bei 80°C erhitzt. Anschließend wird mit 150 Teilen Wasser verdünnt und durch Einleiten von Wasserdampf das Xylol abdestilliert, bis eine Temperatur von 100°C erreicht ist. Nach dem Abkühlen wird mit Triethanolamin neutralisiert bis zu einem pH-Wert von 7,0 bis 7,5 und nochmals mit 150 Teilen Wasser verdünnt.

10	Beispiel Nr.	Alkohol- zusatz [Teile]	Feststoff- gehalt [%]	Ansehen der Lösung
	1	12	18,6	hellgelb, klar
15	2	24	24,3	gelb, klar
	3	48	18,7	gelb, klar

Beispiele 4 bis 22

20

In einem mit Rührer versehenen Reaktor werden 336 Teile vollentsalztes Wasser, Maleinsäureanhydrid (Menge siehe Tabelle) und Natriumhydroxid (Menge siehe Tabelle) zum Sieden erhitzt und eine Mischung von 299 Teilen vollentsalztem Wasser, Acrylsäure (Menge siehe Tabelle) und Monoester aus

25

Maleinsäure und einer OH-gruppenhaltigen Verbindung (Art und Menge siehe Tabelle) innerhalb 5 Stunden und eine Lösung von 185 Teilen vollentsalztem Wasser, 4,65 Teilen Natriumperoxidisulfat und 15,45 Teilen Wasserstoffperoxid 30 Zig innerhalb 6 Stunden zudosiert. Anschließend wird noch

30

2 Stunden erhitzt und nach Abkühlen mit Triethanolamin weiter neutralisiert.

Tabelle

Beispiel Nr.	MSA Teile	NaOH Teile	AS Teile	MS-Monoester mit Teile	OH-Verbindung Art	Feststoff- gehalt [%]	K-Wert
4	186,1	136,7	220,3	23,2	Methyldiglykol	47,1	39,1
5	176,3	129,5	208,7	46,4	Methyldiglykol	47,3	36,3
6	156,7	115,8	185,5	92,8	Methyldiglykol	45,9	31,6
7	186,1	136,7	220,3	23,2	Ethyltriglykol	47,8	39,7
8	176,3	129,5	208,7	46,4	Ethyltriglykol	47,3	36,0
9	156,7	115,8	185,5	92,8	Ethyltriglykol	45,7	32,2
10	186,1	136,7	220,3	23,2	Butyldiglykol	46,8	40,1
11	176,3	129,5	208,7	46,4	Butyldiglykol	47,9	37,1
12	156,7	115,8	185,5	92,8	Butyldiglykol	47,0	30,4
13	186,1	136,7	220,3	23,2	C ₁₃ -C ₁₅ -Alkohol + 3 EO	46,6	39,8
14	176,3	129,3	208,7	46,4	C ₁₃ -C ₁₅ -Alkohol + 3 EO	46,1	37,6
15	156,7	115,8	185,5	92,8	C ₁₃ -C ₁₅ -Alkohol + 3 EO	45,7	34,9
16	186,1	136,7	220,3	23,2	C ₁₃ -C ₁₅ -Alkohol + 7 EO	47,0	39,5
17	176,3	129,5	208,7	46,4	C ₁₃ -C ₁₅ -Alkohol + 7 EO	46,5	36,6
18	156,7	115,8	185,5	92,8	C ₁₃ -C ₁₅ -Alkohol + 7 EO	46,3	34,5
19	137,1	100,7	162,3	131,9	C ₁₃ -C ₁₅ -Alkohol + 7 EO	44,7	33,5
20	186,1	136,7	220,3	23,2	C ₁₆ -C ₁₈ -Alkohol + 3 EO	46,8	39,2
21	176,3	129,5	208,7	46,4	C ₁₆ -C ₁₈ -Alkohol + 3 EO	46,3	37,0
22	156,7	115,8	185,5	92,8	C ₁₆ -C ₁₈ -Alkohol + 3 EO	45,9	33,0

MSA = Maleinsäureanhydrid

AS = Acrylsäure

MS = Maleinsäure

EO = Ethylenoxid

Beispiel 23 bis 26

Man arbeitet gemäß den Beispielen 4 bis 22, nur werden statt der Maleinsäureester Ester der Acrylsäure mit einer OH-gruppenhaltigen Verbindung
05 eingesetzt (siehe Tabelle).

Beispiel Nr.	MSA Teile	NaOH Teile	AS Teile	Acrylsäureester mit OH-Verbindung Art	Feststoff- gehalt [%]	K-Wert
23	186,1	136,7	220,3	23,2 C ₁₃ -C ₁₅ -Alkohol + 12 EO	47,7	40,0
24	176,3	129,5	208,7	46,4 C ₁₃ -C ₁₅ -Alkohol + 12 EO	47,7	37,5
25	156,7	115,8	185,5	92,75 C ₁₃ -C ₁₅ -Alkohol + 12 EO	50,7	32,0
26	176,3	129,5	208,7	46,4 C ₁₆ -C ₁₈ -Alkohol + 25 EO	47,4	37,0

Beispiel 27 bis 32

- In einem mit Rührer versehenen Reaktor werden 336 Teile vollentsalztes Wasser, Dicarbonsäure bzw. deren Anhydridform und Natriumhydroxid zum
- 05 Sieden auf 100°C erhitzt und eine Mischung von 299 Teilen vollentsalztes Wasser, ungesättigte Monocarbonsäure, gegebenenfalls carboxylgruppen-freies ungesättigtes Monomeres und Ester von ungesättigten Carbonsäuren mit OH-gruppenhaltigen Verbindungen innerhalb 4 Stunden und eine Lösung von 15,45 Teilen Wasserstoffperoxid, 30%ig, 4,65 Teile Natriumperoxidisul-
- 10 fat in 100 Teilen vollentsalztem Wasser innerhalb 5 Stunden zudosiert. Anschließend wird noch 2 Stunden bei 100°C nacherhitzt, abgekühlt und mit Triethanolamin weiter neutralisiert. Art und Menge der eingesetzten Monomeren sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle zu Beispiel 27 bis 32

Beisp. Dicarbon- NaOH Monocarbonsäure		COOH-freies		Ester aus ungesätt. Fest-		K-Wert	
säure(anh)		Monomeres		Carbonsäure mit OH- stoff-		gruppenhalt. Verbdg. gehalt	
Nr.	Art	Teile	Art	Teile	Art	Teile	[%]
27	MSA	39,2	AS	231,9	-	-	Maleinsäure-
	IS	92,7			-	-	di-methylidi- glykolester
28	MSA	117,5	86,4	AS	208,7	AMPS	46,4
							Maleinsäure- mono-[C ₁₆ /C ₁₈ - Talgfettalkohol +80 EO]-ester
29	MSA	156,7	115,2	AS	139,1	-	Maleinsäure-
				MAS	92,7	-	mono-[C ₁₃ /C ₁₅ - Oxoalkohol + 16EO + 4PO]- ester
30	IS	139	77	AS	231,9	VAC	46,4
							Maleinsäure- mono-[C ₁₃ /C ₁₅ - Oxoalkohol + 9EO + 2BO]- ester

Fortsetzung der Tabelle zu Beispiel 27 bis 32

Beisp. Dicarbonsäure (anh)		NaOH Monocarbonsäure		COOH-freies Monomeres		Ester aus ungesätt. Carbonsäure mit OH-gruppenhalt. Verbdg.		Feststoffgehalt	
Nr.	Art	Teile	Art	Teile	Art	Teile	Art	Teile	K-Wert
31	MSA	156,7	115,2	AS	185,5	DEAEA	46,4	47,9	36,5
						Maleinsäure-			
						mono-[C ₁₃ /C ₁₅ -			
						Oxoalkohol +			
						7PO + 8EO]-			
						ester			
32	MSA	117,6	86,4	AS	208,7	AM	23,2	92,8	47,6
						Acrylsäure-			56,0
						[C ₁₆ /C ₁₈ -Talg-			
						fettalkohol +			
						80EO]-ester			
MSA	= Maleinsäureanhydrid								
IS	= Itaconsäure								
AS	= Acrylsäure								
MAS	= Methacrylsäure								
AMP8	= 2-Acrylamido-2-methylpropylsulfonsäure								
VAC	= Vinylacetat								
DEAEA	= Diethylaminoethylacrylat								
AM	= Acrylamid								
EO	= Ethylenoxid								
PO	= Propylenoxid								
BO	= Butylenoxid								

Bei Beispiel 31 liegen PO und EO in statistischer Verteilung vor, bei den übrigen Beispielen enthalten die Ester Polyalkylenoxidblöcke in der angegebenen Reihenfolge.

Beispiel 33

- In einem mit Rührer versehenen Reaktor werden 136 Teile Maleinsäureanhydrid, 550 Teile techn. Isomerengemisch von Xylol und 2,4 Teile Polyethylvinylether vom K-Wert 50 (gemessen 1zig in Cyclohexanon) gelöst, 70zig in Toluol in einem schwachen Stickstoffstrom erhitzt und innerhalb 3 Stunden eine Mischung aus 136 Teilen Acrylsäure, 34 Teilen Hydroxyethylacrylat und 45 Teilen Maleinsäure-mono-(ölsäureamid + 10 Ethylenoxideinheiten)-ester sowie eine Lösung von 3,4 Teilen tert.-Butylperoktoat in 50 Teilen Xylol gleichmäßig zudosiert. Anschließend wird der Ansatz auf 134°C bis zum Sieden erhitzt und innerhalb 1 Stunde eine Lösung von 3,4 Teilen Ditertiärbutylperoxid in 50 Teilen Xylol zudosiert und nach 1 Stunde nacherhitzt. Die viskose Polymerisations suspension wird auf eine Glasschale geschüttet und in einem Vacuumtrockenschrank bei 70°C unter Wasserstrahlvacuum das Xylol abgedampft. 100 Teile des Trockenprodukts werden in einer Kugelmühle mit 53 Teilen pulverförmigem Natriumhydroxid 12 Stunden gemischt und können unmittelbar pulverförmigen Waschmitteln oder auch in Form von wäßrigen Lösungen Waschmittelslurries oder flüssigen Waschmittelformulierungen zugesetzt werden.
- Der K-Wert des Natriumsalzes des Copolymeren beträgt 43.

Beispiel 34

- In einem mit Rührer versehenen Reaktor werden 500 Teile Cyclohexan, 96 Teile Maleinsäureanhydrid, 7 Teile Polyethylvinylether vom K-Wert 50 (gemessen 1zig in Cyclohexanon) gelöst, 70zig in Toluol bis zum Sieden auf 82°C erhitzt und in 3 Stunden eine Mischung aus 72 Teilen Acrylsäure und 36 Teilen des Esters der Acrylsäure mit Ölsäure + 6 Ethylenoxideinheiten, in 4 Stunden 36 Teile Vinylmethylether und in 5 Stunden eine Lösung von 3,6 Teilen Tertiärbutylperoktoat in 80 Teilen Cyclohexan gleichmäßig zudosiert. Anschließend wird noch 2 Stunden nacherhitzt. Die schwach viskose Suspension wird nun in einem Sprühtrockner getrocknet. 100 Teile des Trockenproduktes werden in einer Kugelmühle mit 69 Teilen Kaliumhydroxidpulver 12 Stunden gemischt. Das Polymerisatpulver kann unmittelbar pulverförmigen Waschmitteln oder in Form der wäßrigen Lösung Waschmittelslurries oder flüssigen Waschmittelformulierungen zugesetzt werden.
- Der K-Wert des Kaliumsalzes beträgt 58.
- Beispiele für die Verstärkung der Primärwaschkraft von Flüssigwaschmitteln.

Prüfbedingungen

Die Waschversuche wurden im Launder-Ometer der Firma Atlas/Chicago, USA durchgeführt. Temperatur 60°C, Waschdauer 30 min, Wasserhärte

2,5 mMol Ca/l, Flottenverhältnis 1:50 (250 ml)

- 05 Prüfgewebe: je 5 g WFK-Schmutzgewebe (Baumwoll-Testgewebe der Wäschereiforschungsanstalt Krefeld)

Waschmitteldosierung: 5 g/l Flüssigwaschmittel

Geprüftes Waschmittel A (Flüssigwaschmittel des Handels):

- 10 19 % C₁₃/C₁₅-Fettalkohol + ca. 7 Mol EO
15 % Alkylbenzolsulfonat (Na-Salz), berechnet 100%
14 % Fettsäure, Na-Salz (Seife)

3 % freie Fettsäure

5 % Triethanolamin

- 15 7 % Ethanol

1 % Polypropylenglykol

35 % Wasser

Rest optischer Aufheller, Trübungsmittel, Parfümöl, Farbstoff, Enzyme.

- 20 Geprüftes Waschmittel B folgender Zusammensetzung:

10 % Dodecylbenzolsulfonat (Na-Salz) berechnet 100 %ig

20 % C₁₃/C₁₅-Fettalkohol + 7 Mol EO

15 % Kaliumkokosseife (30 %ig)

1 % Polypropylenglykol (MG 600)

- 25 ca. 53 % Wasser

Rest optische Aufheller, Parfümöl.

Prüfergebnisse Primärwaschwirkung - % Remission

(gemessen mit Elrepho)

30					Weißgrad im Falle	
	Zusatz zum Waschmittel				Waschmittel A	Waschmittel B
	ohne Zusatz				72,0	71,0
	10 % Produkt nach Beispiel 1				78,0	74,0
35	5 %	"	"	1	76,1	75,5
	10 %	"	"	6	78,2	75,4
	10 %	"	"	11	80,0	75,0
	5 %	"	"	11	78,0	74,0
40	5 %	"	"	16	77,5	74,0
	2 %	"	"	16	73,5	72,6
	10 %	"	"	5	77,0	75,4
	5 %	"	"	5	75,2	74,1
	2 %	"	"	5	73,5	73,1
	10 %	"	"	13	80,0	78,0
	10 %	"	"	14	80,5	78,8

Ein Weißgradunterschied von 1-2 % Remission ist vom menschlichen Auge bereits wahrnehmbar.

Beispiele für die bessere Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Copoly-
05 merisate in einem Flüssigwaschmittel

Waschmittelformulierungen: C D E F G H

	C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkoholhepta-						
10	glykoether	22	22	22	22	22	22
	Kokosfettsäure	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8
	Triethanolamin	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2
	Ethanol	7	7	7	7	7	7
	MSA/AS-Copolymeres						
15	(K-Wert 36)	-	2	3			
	Copolymeres gemäß						
	Beispiel 17				2	3	
	Copolymeres gemäß						
	Beispiel 16						3
20	Stabilität	K	t	ts	K	K	K
	Weißgrad (% Remission)	72,7	75,1	75,5	75,0	75,5	75,4

K = klare Flüssigkeit

25 t = trübe Flüssigkeit

ts = trübe Flüssigkeit, separiert nach kurzer Zeit

Weißgrad gemessen nach Prüfung der Primärwaschkraft wie in dem vorhergehenden Beispiel beschrieben.

30 Die Zahlen in der Tabelle sind Gewichtsprocente, die mit Wasser auf 100 zu ergänzen sind.

Die Waschmittel F bis H lassen sich mit den erfindungsgemäßen Copolymeren als klare Flüssigkeiten formulieren und erhöhen die Waschwirkung.

35

Beispiele zur Verbesserung von Primärwaschwirkung, der vergrauungsinhibierenden Wirkung auf Baumwolle, Polyestergewebe und Baumwoll/Polyester-Mischgewebe sowie der inkrustierungsinhibierenden Wirkung bei pulverförmigen Waschmitteln.

40

Prüfbedingungen

Prüfgerät: Launder-Ometer der Fa. Atlas, Chikago,
30 min bei 35-60°C

Wasserhärte: 3 mMol Ca/l

05 Flottenverhältnis 1:10 (250 ml)

Prüfgewebe: 10 g Baumwollfrottee, gebleicht
5 g Baumwoll/Polyester-Mischgewebe
(BASF-Lager Nr. 778)

10 5 g Polyestergewebe (BASF-Lager Nr. 626)
5 g WFK-Schmutzgewebe (Baumwoll-Testgewebe
der Wäschereiforschungsanstalt Krefeld)

Waschmittellösung: 5 g/l Waschmittel folgender Zusammensetzung:

15 10 % Dodecylbenzolsulfonat
5 % Talgfettalkohol + 11 Mol EO
3 % Seifenspäne
20 % Natriumtriphosphat
20 % Natriumperborat
20 % Natriumsulfat
20 3 % Carboxymethylcellulose 60%ig
2,5 % des zu prüfenden Produktes gemäß der
Erfindung, berechnet 100 %

Die drei weißen Testmaterialien werden 10 mal hintereinander zusammen mit
25 Schmutzgewebe, das bei jeder Wäsche erneuert wird, gewaschen.

Der Weißgrad der anfangs weißen Gewebe nach 10 Wäschen gibt den Vergrau-
ungseffekt wieder (Sekundärwaschwirkung), der gemittelte Weißgrad aus den
jeweils 10 Proben Schmutzgewebe zeigt die Primärwaschwirkung. Die Frottee-
30 lappen liefern zusätzlich nach Veraschung bei 600°C den Aschegehalt als
Maß für die Inkrustierung.

Prüfsergebnisse:		% Weißgrad (Elrepho)			% Asche	
Zusatz Waschhilfsmittel		Frottee	PES/BW	PES	WKF	Frottee
1	ohne Zusatz	75,2	45,7	43,4	54,8	2,38
2	Talgfettalkohol+11 Mol EO	73,7	46,2	43,5	54,5	2,39
3	Dodecylbenzolsulfonat	74,7	45,3	43,6	56,2	2,42
4	Copolymer MSA/AS (30:70)	86,4	40,0	42,1	60,2	0,18
5	Copolymer MSA/MVE	86,5	40,2	41,9	58,6	0,51
6	Produkt gemäß Beispiel 1	85,8	43,2	43,2	56,5	0,71
7	" "	86,8	44,8	42,9	59,2	0,50
8	" "	85,9	44,2	43,0	57,9	0,50
9	" "	85,3	45,2	43,1	58,0	0,62
10	" "	86,0	44,3	43,0	58,1	0,50
11	" "	85,7	44,7	44,2	57,1	0,42
12	" "	85,7	44,5	43,3	58,5	0,46
13	" "	86,3	45,2	43,5	59,1	0,46

MVE = Methylvinylether

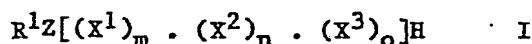
Aus der Tabelle ist deutlich ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Produkte selbst bei der geringen Einsatzmenge von 2,5 %, bezogen auf das pulverförmige Waschmittel, die gleiche enorme vergrauungsinhibierende Wirkung auf Baumwollfrottee ausüben wie carboxylgruppenhaltige Copolymere, die keine Estergruppierungen aufweisen (Zeile 4 und 5 der Tabelle). Auch in der Reduzierung der Inkrustierung und in der Verbesserung der Primärwaschwirkung (letzte und vorletzte Spalte der Tabelle) sind sie mit diesen vergleichbar. Die Zeilen 1 bis 3 stellen die Ergebnisse weiterer Vergleichslösungen ohne die erfindungsgemäßen Copolymere dar, bei denen im Mengengerüst der Anteil der Copolymeren durch ein nichtionisches (Zeile 2) bzw. durch ein anionisches Tensid (Zeile 3) ersetzt ist.

Der Fortschritt gegenüber den Produkten aus Zeile 4 und 5 manifestiert sich besonders in der Vergrauungswirkung auf Polyester/Baumwoll-Mischgewebe und auf reinem Polyestergerewe (Spalte 4 und 5).

Während die nur carboxylgruppenhaltigen Verbindungen (aus Zeile 4 und 5) die Vergrauung auf Mischgewebe ganz deutlich und auf dem verwendeten Polyestergerewe gering, aber tendenziell erkennbar, erhöhen - im Gegensatz zu den Effekten auf Baumwolle -, zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen praktisch keine Verschlechterung der Werte gegenüber Zeile 1 bis 3 mehr, sind also in der Summe aller geprüften Eigenschaften den Produkten aus Zeile 4 und 5, die den Stand der Technik darstellen, überlegen.

Patentansprüche

1. Wasserlösliche Copolymerisate aus 40 bis 90 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 5 C-Atomen und 60 bis 10 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen und/oder des entsprechenden Dicarbonsäureanhydrids, die mit 2 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Carbonsäuren und gegebenenfalls Carbonsäureanhydride, wenigstens einer Verbindung der Formel I



verestert sind,

in der

- 15 R^1 einen C_1 - bis C_{18} -Alkylrest oder einen Alkylphenylrest mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkyl,
 Z ein Sauerstoffatom oder die Gruppe $-C(=O)-$, $-C(=O)-N(R^2)-$ oder $-N(R^2)-$, R^2 ein Wasserstoffatom, eine Gruppe der Formel $[(X^1)_m \cdot (X^2)_n \cdot (X^3)_o]H$,
 20 oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, X^1 eine einpolymerisierte Ethylenoxid-, X^2 eine einpolymerisierte Propylenoxid- und X^3 eine einpolymerisierte Butylenoxid-Einheit und m , n und o ganze Zahlen von 0 bis 100 bedeuten, wobei die Summe $m + n + o$ 1 bis 100 beträgt und die Alkylenoxideinheiten in Blöcken beliebiger Reihenfolge oder in statistischer Verteilung einpolymerisiert sind, und ihre wasserlöslichen Salze.
- 25 2. Copolymerisate gemäß Anspruch 1, die - bezogen auf das als freie Carbonsäuren berechnete Gesamtgewicht carboxylgruppenhaltiger, carboxylanhydridgruppenhaltiger und carboxylestergruppenhaltiger Monomerer - 40 bis 70 % Monocarbonsäure- und 60 bis 30 % Dicarbonsäure-(anhydrid)-Einheiten enthalten.
- 30 3. Copolymerisate gemäß Anspruch 1, die als Monocarbonsäure Acrylsäure und als Dicarbonsäure(anhydrid) Maleinsäure(anhydrid) einpolymerisiert enthalten.
- 35 4. Copolymerisate gemäß Anspruch 1, die bis zu 15 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der carboxylgruppenhaltigen Monomeren in ihrer unveresterten Form, an carboxylgruppenfreien Monomeren einpolymerisiert enthalten.
- 40

5. Copolymerisate gemäß Anspruch 1, die mit einer Verbindung der Formel I verestert sind, in der R^1 ein Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, Z ein Sauerstoffatom und o Null ist.
- 05 6. Copolymerisate gemäß Anspruch 1, die mit 5 bis 50 %, bezogen auf das Gesamtgewicht an carboxylgruppenhaltigen Monomeren, wenigstens einer Verbindung der Formel I verestert sind.
- 10 7. Copolymerisate gemäß Anspruch 1, die mit 8 bis 30 %, bezogen auf das Gesamtgewicht an carboxylgruppenhaltigen Monomeren, wenigstens einer Verbindung der Formel I verestert sind.
- 15 8. Pulverförmige und flüssige Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigerformulierungen, enthaltend ein Copolymerisat nach Anspruch 1.
9. Pulverförmige und flüssige Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigerformulierungen, enthaltend ein Copolymerisat nach Anspruch 1, in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew. % neben üblichen Bestandteilen.
- 20 10. Verwendung der Copolymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Waschhilfsmittel.

D



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0116930
Nummer der Anmeldung

EP 84 10 1463

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
A	US-A-3 719 647 (F.E. HARDY et al.)		C 08 F 220/04 C 08 F 8/14 C 11 D 3/37 // (C 08 F 220/04 C 08 F 222/00)
P	EP-A-O 076 992 (BASF)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 08 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21-05-1984	Prüfer CAUWENBERG C.L.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)